

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-149923

(43)Date of publication of application : 30.05.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/02
C04B 35/495
H01M 4/58
H01M 10/40

(21)Application number : 10-312817

(71)Applicant : FUJI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 04.11.1998

(72)Inventor : MATSUBARA YUKIO

UEDA MASAMI

KIKUTANI KAZUHIKO

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve charge-discharge efficiency and potential drop at the time of discharging while maintaining a cycle characteristic and stability at high temperatures by using a positive electrode active material formed of a lithium-nickel composite oxide added with cobalt, aluminum, boron and manganese.

SOLUTION: This positive electrode active material for a lithium ion secondary battery is formed from a lithium-nickel composite oxide expressed by formula I. In formula I, relations $0.9 \leq y \leq 1.3$, $0.1 < (a+b+c) < 0.3$, $0.01 < a \leq 0.2$, $0.01 < b \leq 0.1$, $0.01 < c \leq 0.1$ and $0 \leq d \leq 0.03$ are satisfied. Preferably, this compound is provided by adding a boron compound of a quantity equivalent to mole number of boron expressed by (d), in an aqueous medium, to a basic metal salt expressed by formula II [An- represents an n-valent anion where (n) is an integer in the range of 1-3; $0.03 \leq z \leq 0.3$; $0 \leq m < 2$], then adding a lithium compound of a quantity equivalent to mole number of lithium expressed by (y) to it, and spraying or freezing and drying the provided slurry and thereafter, baking it at 600-900°C for about 6 hours or more in an oxidative environment.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable lithium-ion battery which has the positive electrode which consists of the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries and this positive active material with which charge-and-discharge effectiveness and the potential at the time of discharge were improved.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, it follows on the miniaturization of electronic equipment, and carrying-ization, and, and it is lightweight to nickel / cadmium cell, and a nickel hydride battery, and the need of the rechargeable lithium-ion battery which has a high energy consistency is increasing to them. LiNiO₂ and LiCoO₂ which are the stratified compound which can intercalate and deintercalate a lithium ion as positive active material of this rechargeable lithium-ion battery are known. Since LiNiO₂ is high electric capacity from LiCoO₂ and is low cost also in it, it is expected. However, although LiNiO₂ is high capacity, there is a problem in the cycle property at the time of charge and discharge, the stability at the time of an elevated temperature, etc., and various amelioration is considered. Since a lot of lithium ions **** out of a crystal especially at the time of charge, the crystal structure becomes unstable, and since the rearrangement of ion happens and turbulence of the layer structure arises, LiNiO₂ gives the result which is not desirable to a cycle property. In order to improve turbulence of such the crystal structure, there is an approach other elements permute some nickel, and Electrochimica Acta 38(9) and the example of research which aimed at the improvement of a cycle property by permuting some nickel by other elements, such as cobalt, as indicated by 1159 (1993) are reported. Furthermore, LiNiO₂ does not have the stability at the time of charge, especially the desirable stability at the time of an elevated temperature as compared with LiCoO₂. It is, as for this, for a cell positive electrode and the electrolytic solution to react, if the rechargeable lithium-ion battery of a charge condition is exposed to the bottom of an elevated temperature (60 degrees C or more), and LiNiO₂ is said for reactivity to be high as compared with LiCoO₂. It is J. Electrochem. Soc. and 144 (9) as the amelioration. At 3117 (1997), it is a permutation or J. Electrochem. Soc., and 142 (12) with cobalt, manganese, and titanium in some nickel. The example which permuted some nickel with aluminum is reported by 4033 (1995).

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] For stability amelioration at such a cycle property of LiNiO₂, and an elevated temperature, it finds out that some nickel can be permuted by one or more kinds of elements chosen from the group which consists of cobalt, aluminum, manganese, iron, and boron, and this invention person etc. has already indicated (international disclosure official report number WO 98/No. 06670). The big description of this invention is to have coped with the various technical problems to which a dissolution permutation can be carried out and LiNiO₂ has the other elements of such varieties on nickel that it is simultaneous and easily. However, although the above-mentioned technical problem improves by carrying out the dissolution permutation of the other elements

of these varieties on nickel, the following problems have arisen. When aluminum is especially added among the permutation elements to nickel, it is that charge-and-discharge effectiveness (initial charge capacity / initial discharge capacity) falls with the increment in the amount of aluminum permutations. Furthermore, when cobalt is added among permutation elements, it is that the potential at the time of discharge falls with the increment in the amount of cobalt permutations.

[0004] If the amount of negative electrodes of decline in charge-and-discharge effectiveness increases and unit volume compares it as a result in the case of cell creation, its cell capacity will decrease, and even if capacity is high, per energy, the potential lowering at the time of discharge brings a low result, and poses a big problem in respect of high-capacity-izing of a rechargeable lithium-ion battery. For this reason, it is necessary to also improve these properties, in view of the whole cell.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Although it turned out that the cycle property which was the technical problem of LiNiO₂ conventionally by optimizing the combination of nickel, cobalt, aluminum, and boron while this invention persons also advance research of positive active material, and the stability at the time of an elevated temperature are improvable, the problem of decline in charge-and-discharge effectiveness and lowering of the potential at the time of discharge has arisen conversely. Then, this invention persons found out improving an improvement of charge-and-discharge effectiveness and the potential lowering at the time of discharge, maintaining a cycle property and the stability at the time of an elevated temperature by adding the optimal quantity of manganese to cobalt, aluminum, and boron further as a permutation element to nickel, as a result of repeating examination further wholeheartedly.

[0006] That is, this invention is a general formula (1). $\text{Li}_y(\text{nickel}1-(a+b+c) \text{CoaAlbMnc})1-\text{dBdO}_2$ (1) (However, y, a, b, c, and d show the presentation ratio of Li, nickel, Co, aluminum, Mn, and B.) y is $0.9 \leq y \leq 1.3$, and a, b, and c are $0.1 < (a+b+c) \leq 0.3$. a is $[0.01 < b \leq 0.1 \text{ and } c \text{ of } 0.01 < a \leq 0.2 \text{ and } b]$ $0.01 < c \leq 0.1$, and d is positive active material for rechargeable lithium-ion batteries which consists of a lithium nickel multiple oxide shown by $0 \leq d \leq 0.03$.

[0007] The lithium nickel multiple oxide of this invention can be manufactured by carrying out the dissolution permutation of the cobalt with which are satisfied of the relational expression (presentation) shown by the above-mentioned general formula (1), aluminum, manganese, and the boron on nickel. This lithium nickel multiple oxide is useful as positive active material which can control an improvement of charge-and-discharge effectiveness and the potential lowering at the time of discharge, and attains high energy-ization of a rechargeable lithium-ion battery, maintaining a good cycle property and the stability at the time of an elevated temperature.

[0008] In the lithium nickel multiple oxide shown by the above-mentioned general formula (1), as for the content of nickel, at least 0.68 or more are desirable, and its cell capacity is too low as nickel system positive active material less than [this].

[0009] Although a cycle property and charge-and-discharge effectiveness will improve if the amount of cobalt permutations is $0.01 < b \leq 0.1$, the amount of cobalt permutations of the amount $[0.01 < a \leq 0.2 \text{ and }]$ of aluminum permutations increases and the amount of part aluminum permutations decreases, stability at the time of an elevated temperature cannot be guaranteed, and lowering of the potential at the time of discharge is seen. On the contrary, although the stability at the time of an elevated temperature will improve if the amount of part cobalt permutations of an increase or *Perilla frutescens* (L.) Britton var. *crispa* (Thunb.) Decne. decreases, a problem produces the amount of aluminum permutations in a cycle property and charge-and-discharge effectiveness. Then, maintaining the stability at the time of the elevated temperature according to the amount of aluminum permutations, if the 3 element permutation system of cobalt, aluminum, and boron is made into the 4 element permutation system which added manganese and some large cobalt of especially the addition range is replaced from manganese especially, the amount of the expensive cobalt used decreased, and also a cycle property, charge-and-discharge effectiveness, and the potential at the time of discharge can also be improved.

[0010] Although the permutation range of the manganese of this invention especially changes with amount of the cobalt which permutes nickel, aluminum, and the boron used and it is not limited, it is $0.01 < c \leq 0.1$ preferably, and is $0.025 \leq c \leq 0.06$ more preferably in an improvement of charge-and-

discharge effectiveness, and less than [it], effectiveness is not seen and effectiveness falls to reverse a little more than by it. In an improvement of the potential at the time of charge and discharge, the range of the permutation range of manganese is $0.05 \leq c \leq 0.1$ preferably. In this case, if there are at least 0.05 or more, even if it will increase the amount of permutations to 0.1, there is no difference not much.

[0011] although the amount of the boron used especially change with amount of the cobalt which permute nickel, aluminum, and the manganese used and it be limit, it be $0 \leq d \leq 0.03$ preferably, and if the improvement in a cell property (lowering of open-circuit voltage, lowering of polarization) be possible and 0.03 be exceed, maintain a cycle property and the stability at the time of an elevated temperature in these range, a cell property will worsen at reverse.

[0012] Therefore, as for the nickel permutation range of cobalt, aluminum, manganese, and boron, it is desirable that they are the following range.

(1) As for a, b, and c, it is desirable that $0.01 < a \leq 0.2$ and (3) b is [$0.01 < c \leq 0.1$ and (5) d of $0.01 < b \leq 0.1$ and (4) c] $0 \leq d \leq 0.03$ for 0.3 and $0.1 < (a+b+c) \leq (2) a$.

[0013]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries concerning this invention is explained concretely. Although the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries of this invention improves a cycle property and the stability at the time of an elevated temperature by carrying out the dissolution permutation of some nickel by the 3 element system of the cobalt of the predetermined presentation range, aluminum, and boron, it is an improvement (it controls) ingredient about decline in the charge-and-discharge effectiveness which became a problem by the above-mentioned 3 element system, and the potential lowering at the time of discharge by replacing some cobalt from manganese further and carrying out the dissolution permutation of some nickel by the 4 element system. Although it is not clear about this improved reason, it thinks as follows. Although a cycle property and charge-and-discharge effectiveness will be improved if cobalt permutes some nickel of LiNiO_2 , the potential at the time of discharge falls with the increment in the amount of permutations of cobalt. Then, the amount of cobalt permutations decreases by replacing a part of amount of cobalt permutations from manganese, the potential lowering at the time of the part discharge is controlled, and further, since manganese is an ingredient with conductivity lower than nickel and cobalt, potential is considered to become high. Moreover, although the stability at the time of an elevated temperature improves by transposing a part of cobalt permutation to what permuted some nickel of the above LiNiO_2 with cobalt with aluminum further, charge-and-discharge effectiveness falls to an increment and ** of the amount of aluminum permutations. then, the amount of aluminum permutations -- it remains as it is, and in order that LiNiO_2 structure may be stable by permuting some cobalt from a proper quantity of manganese further, it is thought that charge-and-discharge effectiveness improves. Therefore, the improvement of charge-and-discharge effectiveness and the improvement of the potential at the time of discharge were able to be attained, maintaining the nickel shown by $\text{Li}_y(\text{nickel}1-(a+b) \text{CoaAlb})1-\text{dBdO}_2$, cobalt, the cycle property improved by the 3 element system by making it the 4 element permutation system shown by the general formula (1) of this invention which replaced some cobalt from manganese further to the 3 element permutation system of aluminum, and the stability at the time of an elevated temperature. The proper presentation range of each element turns into range shown by the general formula (1).

[0014] The lithium nickel multiple oxide of this invention can be obtained by the following processes.

[0015] Specifically, it is a general formula (1).

$\text{Li}_y(\text{nickel}1-(a+b+c) \text{CoaAlbMnc})1-\text{dBdO}_2$ (However, y, a, b, c, and d show the presentation ratio of Li, nickel, Co, aluminum, Mn, and B.) y is $0.9 \leq y \leq 1.3$, and a, b, and c are $0.1 < (a+b+c) \leq 0.3$. In the lithium nickel multiple oxide in which $0.01 < b \leq 0.1$ and c of $0.01 < a \leq 0.2$ and b is [a] $0.01 < c \leq 0.1$, and d is shown by $0 \leq d \leq 0.03$ (1) -- the case where boron is not included ($d=0$) -- it is -- general formula -- (2) $\text{nickel}1-(a+b+c) \text{CoaAlbMnc}(\text{OH}) (2+b-nz) (\text{An-}) z/\text{SUB} \text{ and } m\text{H}_2\text{O}$ (2) (-- inside of formula, and An- the anion of n^{**} ($n=1-3$), and z and m -- respectively -- $0.03 \leq z \leq 0$. -- the positive number which satisfies the range of 3 and $0 \leq m < 2$ is shown. The lithium compound of the amount equivalent to the number of lithium atom mols shown in the basic metal salt shown by y is

added in a water medium.) -- About 600-900 degrees C of obtained slurries can be manufactured by calcinating for about 4 hours or more under an oxidizing atmosphere after the fuel spray or freeze drying.

[0016] Moreover, it is the case where (2) boron is included ($d \neq 0$), and is :general formula (2) nickel $1-(a+b+c)$ CoaAlbMnc(OH) $(2+b-nz)$ (An-) $z \cdot mH_2O$ (among a formula). the positive number with which An- is satisfied with of the anion of n^{**} ($n=1-3$), and z and m are satisfied of the range of $0.03 \leq z \leq 0.3$ and $0 \leq m \leq 2$, respectively is shown. The boron compound of the amount equivalent to the number of boron atom mols shown in the basic metal salt shown by d is added in a water medium. The lithium compound of the amount equivalent to the number of lithium atom mols furthermore shown by y can be added in a water medium, and about 600-900 degrees C of obtained slurries can be manufactured by calcinating for about 4 hours or more under an oxidizing atmosphere after the fuel spray or freeze drying. If compared in this invention, a spray drying method will be more desirable. What contains the anion which vaporizes at the time of baking as a water-soluble lithium compound and a basic metal salt is used suitably.

[0017] As a lithium compound, one sort or two sorts or more can be chosen from LiOH, LiNO₃, Li₂CO₃, or these hydrates, for example.

[0018] As An- in a basic metal salt, it can choose from the anion shown by NO₃-, Cl-, Br-, CH₃COO-, CO₃2-, SO₄2-, etc., for example.

[0019] In these compounds, the combination whose anion is a nitric acid as a boric acid and a basic metal salt as LiOH and a boron compound as a lithium compound from viewpoints, such as a deployment of yield, reactivity, and a resource and an oxidization facilitatory effect, is desirable especially from a viewpoint of a cell property.

[0020] About 0.7-0.95Eq of basic metal salts used here can be manufactured to the water solution of a nickel $1-(a+b+c)$ CoaAlbMnc salt by adding about 0.8-0.95Eq alkali, and making it react under reaction condition about 80 degrees C or less preferably. As alkali used here, they are the hydroxide of alkaline earth metal, such as a hydroxide of alkaline metals, such as a sodium hydroxide, and a calcium hydroxide, amines, etc., for example. In addition, when this basic metal salt ripes at 20-70 degrees C after composition for 0.1 to 10 hours, it is still more desirable. subsequently, rinsing -- a by-product -- removing -- a lithium compound -- and in manufacturing the multiple oxide containing boron, it adds a boron compound further.

[0021] As a boron compound, a boric acid, a tetraboric-acid lithium, etc. can use it suitably.

[0022] Desiccation of the slurry obtained by such reaction has the fuel spray or a preferably desirable freeze drying method.

[0023] The spray drying method for the ability to dry in an instant and obtain a spherical object is suitable from a homogeneous (by the drying method which the drying time requires, a lithium shifts to a front face and it becomes an uneven constituent.) viewpoint of spherical granulation nature and a constituent.

[0024] 600-900 degrees C, baking is carried out preferably in a 750-850-degree C temperature requirement, and is performed under an oxygen air current in about 4 hours or more. About about 4 - 20 hours is preferably good more desirably for 4 to 72 hours. If firing time is 72 hours or more, in connection with the vaporization of a lithium, the trivalent rate of (nickel+Co+Mn) will become rather low and it not only becomes a cost rise, but it will serve as an object with bad purity.

[0025] With the technique about this baking, the compound of this invention can be obtained very economically by the simple process in known techniques, such as dry process, to the nickel which cannot become trivalent from divalent easily, in view of baking of at least 20 hours or more having been demanded.

[0026] When enlarging bulk density, a press-forming method is advantageous.

[0027] For example, a multiple oxide with high degree of crystallinity and purity can be obtained greatly [bulk density] by carrying out press forming of the spray drying article by which little dissolution was carried out to the homogeneity acquired by the describing [above] spray drying method.

[0028] The spherical objects which are a spray drying article are fine particles excellent in a fluidity, a

moldability, and restoration nature, and can carry out press forming according to a conventional method as it is.

[0029] Although moulding pressure changes with a press machine, charges, etc. and it is not limited especially, about 500-3000kg/cm² is usually suitable. There is especially no limit that a press-forming machine should just be what can be pressed although a tableting machine, a briquette machine, a roller compactor, etc. can be used suitably.

[0030] 1-4g [/] cc is preferably suitable for the consistency of a press article in about 2-3g /cc.

[0031] Press forming is very useful at the point that an intermolecular travel becomes short and promotes the crystal growth at the time of baking. Therefore, the ingredient with which press molding is presented does not necessarily need to be the spherical object of a spray drying article, and can use a freeze-drying article similarly.

[0032] This press-forming article is calcinated as it is. 600-900 degrees C, burning temperature is 750-850 degrees C, and is usually preferably performed under an oxygen air current in 4 hours or more.

Since a primary particle becomes large so that firing time is long, firing time is decided by magnitude of a desired primary particle.

[0033] Thus, maintaining the ** cycle property of the technical problem which this invention persons indicated in the open official report WO 98/No. 06670, and the stability at the time of an elevated temperature, an improvement of charge-and-discharge effectiveness and the potential at the time of discharge are improved further, and the lithium nickel multiple oxide of the obtained above-mentioned general formula (1) display can be effectively used as a positive-electrode ingredient for rechargeable lithium-ion batteries.

[0034] Namely, the nonaqueous electrolyte rechargeable lithium-ion battery of this invention sets lithium salt to the nonaqueous electrolyte rechargeable lithium-ion battery which consists of nonaqueous electrolyte which dissolves or distributes and becomes a nonaqueous medium, and the above-mentioned positive active material is [the positive electrode containing positive active material, the negative electrode in which a dope and a dedope of a lithium are possible, and] a general formula (1). Li_y(nickel_{1-(a+b+c)}Co_aAl_bMn_c)O₂ (1)

(However, y, a, b, c, and d show the presentation ratio of Li, nickel, Co, aluminum, Mn, and B.) y is 0.9<=y<=1.3, and a, b, and c are 0.1<(a+b+c)<=0.3. a is [0.01<b<=0.1 and c of 0.01<a<=0.2 and b] 0.01<c<=0.1, and d is characterized by being the lithium nickel multiple oxide shown by 0<=d<=0.03.

[0035] as the approach of producing a positive electrode using positive active material -- a conventional method -- following -- for example, the powder of positive active material, electrical conducting materials, such as carbon black and graphite, and binder resin, such as polyvinylidene fluoride, -- homogeneity -- mixing -- a positive electrode -- a mixture -- a constituent can be prepared and the positive electrode of the pellet configuration for coin mold rechargeable batteries can be produced by carrying out compression molding.

[0036] moreover, the powder, the electrical conducting material, and binder resin of positive active material -- in addition, still better known solvents, for example, solvents, such as a formamide and N-methyl pyrrolidone, -- adding -- a **-strike-like positive electrode -- the positive electrode for telescopic or square shape rechargeable batteries is producible by adjusting a mixture, applying it to a positive-electrode charge collector, and drying.

[0037] The above-mentioned positive electrode can be suitably used in the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which consists of a negative electrode which consists of an ingredient in which a dope and a dedope of a lithium are possible, for example, a carbonaceous ingredient, and a lithium alloy, and nonaqueous electrolyte which comes to dissolve lithium salt. As an ingredient in which a dope and a dedope of this lithium are possible, polymers, such as carbonaceous ingredients, such as an organic high molecular compound baking object which calcinated corks, such as pyrolytic carbon, pitch coke, petroleum coke, and needle coke, graphite, glassy carbon, phenol resin, furan resin, etc. at suitable temperature, a carbon fiber, and activated carbon, or polyacethylene, and polypyrrole, etc. can be used, for example. As a lithium alloy, a lithium-aluminum alloy etc. can be used, for example.

[0038] the case where a positive electrode is produced when for example, a carbonaceous ingredient is

used for a negative electrode -- the same -- processing -- for example, the powder of a carbonaceous ingredient and binder resin, such as polyvinylidene fluoride, -- homogeneity -- mixing -- a negative electrode -- a mixture -- a constituent can be adjusted and the negative electrode of the pellet configuration for coin mold rechargeable batteries can be produced by carrying out compression molding of it. When using a metal lithium and a lithium alloy as a negative-electrode ingredient, a negative electrode can be produced by piercing mechanically a tabular metal lithium or a tabular lithium alloy in a predetermined configuration (for example, pellet configuration).

[0039] Nonaqueous electrolyte and the solid electrolyte which dissolve or distribute and become well-known nonaqueous media (a non-aqueous solvent or ion conductive polymer) about a lithium salt electrolyte as nonaqueous electrolyte which constitutes a nonaqueous electrolyte rechargeable battery can be used.

[0040] As a non-aqueous solvent of nonaqueous electrolyte, propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, gamma-butyl lactone, a sulfolane, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, 2-methyl tetrahydrofuran, the 3-methyl -1, 3-dioxolane, methyl propionate, methyl butyrate, JIMECHINORB carbonate, diethyl carbonate, dipropyl carbonate, etc. can be used. The above-mentioned solvent can be used and ******(ed) combining one sort or two kinds or more.

[0041] as an electrolyte -- LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , and LiCF_3 -- SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$, etc. can be used. About other configurations of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, for example, a separator, and a cell can, it can be made to be the same as that of the conventional nonaqueous electrolyte rechargeable battery, and is not limited especially. Moreover, it is not limited especially about the configuration of a cell, either and can be made the configuration of arbitration, such as cylindrical, a square shape, a coin mold, and a carbon button mold.

[0042] Hereafter, the detail of this invention is explained with an example.

[Example] (Example 1) They are nickel nitrate, a cobalt nitrate, and a nitric acid so that it may be set to nickel:Co:aluminum:Mn mole-ratio = 80:10:5:5, when permuting the part of the nickel of LiNiO_2 by nickel:Co:aluminum:Mn(mole ratio) = 80:10:5:5 presentation. Aluminum And the mixed water solution with which the total number of mols which uses manganese nitrate (nickel+Co+aluminum+Mn) is set to 4.0M was prepared. The sodium-hydroxide solution of 4.0M was prepared to the pan, simultaneous adding was performed so that it might be set to pH9.5 under churning of both water solutions at ********* using a metering pump, and the successive reaction was performed in reaction temperature [of 25 degrees C], and residence-time 15 minutes. After filtering and rinsing the acquired resultant (the presentation was nickel0.8Co0.1aluminum0.05Mn0.05(OH) 1.7 (NO3) 0.35.0.22H₂O in addition although it dried in part.) and making water suspend, the boric acid of the amount which is equivalent to :B mole-ratio = 99:1 to said nickel, Co, aluminum, and Mn (nickel+Co+aluminum+Mn) was added, and it considered as the slurry. Spray drying was performed after adding the lithium-hydroxide water solution of 3.0M of the amount which is equivalent to this slurry at the mole ratio of Li/(nickel+Co+aluminum+Mn+B) = 1.05. The obtained desiccation gel was put into the board made from an alumina, and the tubular furnace (TF-630 made from the Yamada electrical and electric equipment mold) performed baking in 750-850 degrees C under the oxygen negotiation for 15 hours. When X diffraction measurement of a baking object was performed, it was similar with the pattern registered into 09-0063 (LiNiO_2) of Joint committee on powder diffraction standards (it considers as Following JCPDS), and any peaks other than the peak which belongs to LiNiO_2 were not accepted, and it was checked that components other than nickel have the same crystal structure as LiNiO_2 which dissolved to homogeneity in nickel (drawing 2).

[0043] creation [of a positive electrode]: -- creation of a positive electrode is first set to 70:20:10 by the weight ratio in Teflon as positive active material, the acetylene black which is an electric conduction agent, and a binder -- as -- mixing -- this positive-electrode agent -- application-of-pressure molding of the 3t [/] 75mg was carried out by 2 cm at the pellet type with a diameter of 18mm, it pierced in diameter of 16mm, and after fully drying, it considered as the positive electrode. The sectional view of a cell which manufactured using the electrode created as mentioned above is shown in drawing 1 .

[0044] Said positive electrode 7 was assembled on the 2032 mold coin cell all over the glove

compartment of an argon ambient atmosphere. 1:2 mixed solutions of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) which make one-mol LiPF_6 a supporting electrolyte were used for the electrolytic solution at the negative electrode 2 using the lithium metal with a diameter [of 15mm], and a thickness of 1mm.

[0045] About the cell created as mentioned above, the charge and discharge test was performed with the current density of 0.4 mA/cm² in [cell] 3.0V-4.3V. The result of initial charge-and-discharge effectiveness and an initial discharge curve is shown in a table 1 and drawing 5.

[0046] (Example 2) When the part of the nickel of LiNiO_2 is permuted by the example 1 and this presentation and boron is not included: Spray drying was performed after adding the lithium-hydroxide water solution of 3.0M of the amount which is equivalent to the reaction slurry obtained in the example 1 at the mole ratio of $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Co}+\text{aluminum}+\text{Mn})=1.05$. The obtained desiccation gel was put into the board made from an alumina, and said tubular furnace performed baking in 750-850 degrees C under the oxygen negotiation for 15 hours. When X diffraction measurement of a baking object was performed, it was similar with the pattern registered into 09-0063 of JCPDS, and any peaks other than the peak which belongs to LiNiO_2 were not accepted, and it was checked that components other than nickel have the same crystal structure as LiNiO_2 which dissolved to homogeneity in nickel (drawing 2). Furthermore, the cell was produced by the same approach as an example 1, and the charge and discharge test was performed on these conditions. The result of initial charge-and-discharge effectiveness and an initial discharge curve is shown in a table 1 and drawing 6.

[0047] (Example 3) They are nickel nitrate, a cobalt nitrate, and a nitric acid so that it may be set to :nickel:Co:aluminum:Mn(mole ratio) =80:5:5:10, when permuting the part of the nickel of LiNiO_2 by nickel:Co:aluminum:Mn(mole ratio) =80:5:5:10 presentation. Aluminum And the mixed water solution with which the total number of mols which uses manganese nitrate (nickel+Co+aluminum+Mn) is set to 4.0M was prepared, it was operated like the example 1 below, and the baking object was obtained.

[0048] In addition, the presentation of the object which the resultant acquired on the way dried the part was nickel0.8Co0.05aluminum0.05Mn0.1(OH) 1.82 (NO₃) 0.23.0.18H₂O. When X diffraction measurement of a baking object was performed, it was similar with the pattern registered into 09-0063 of JCPDS, and any peaks other than the peak which belongs to LiNiO_2 were not accepted, and it was checked that components other than nickel have the same crystal structure as LiNiO_2 which dissolved to homogeneity in nickel (drawing 2). Furthermore, the cell was produced by the same approach as an example 1, and the charge and discharge test was performed on these conditions. The result of initial charge-and-discharge effectiveness and an initial discharge curve is shown in a table 1 and drawing 5.

[0049] (Example 4) When the part of the nickel of LiNiO_2 is permuted by the example 3 and this presentation and boron is not included: Spray drying was performed after adding the lithium-hydroxide water solution of 3.0M of the amount which is equivalent to the reaction slurry obtained in the example 3 at the mole ratio of $\text{Li}/(\text{nickel}+\text{Co}+\text{aluminum}+\text{Mn})=1.05$. The obtained desiccation gel was put into the board made from an alumina, and said tubular furnace performed baking in 750-850 degrees C under the oxygen negotiation for 15 hours. When X diffraction measurement of a baking object was performed, it was similar with the pattern registered into 09-0063 of JCPDS, and any peaks other than the peak which belongs to LiNiO_2 were not accepted, and it was checked that components other than nickel have the same crystal structure as LiNiO_2 which dissolved to homogeneity in nickel (drawing 2). Furthermore, the cell was produced by the same approach as an example 1, and the charge and discharge test was performed on these conditions. The result of initial charge-and-discharge effectiveness and an initial discharge curve is shown in a table 1 and drawing 6.

[0050] (Example 1 of a comparison) They are nickel nitrate and a cobalt nitrate so that it may be set to :nickel:Co:aluminum(mole ratio) =80:15:5, when permuting the part of the nickel of LiNiO_2 by nickel:Co:aluminum(mole ratio) =80:15:5 presentation. And nitric acid The mixed water solution with which the total number of mols which uses aluminum (nickel+Co+aluminum) is set to 4.0M was prepared. The sodium-hydroxide solution of 4.0M was prepared to the pan, simultaneous adding was performed so that it might be set to pH9.5 under churning of both water solutions at ***** using a metering pump, and the successive reaction was performed in reaction temperature [of 25 degrees C],

and residence-time 15 minutes. After filtering and rinsing the acquired resultant (the presentation was nickel_{0.8}Co_{0.15}aluminum_{0.05}(OH) 1.86 (NO₃) 0.19.0.24H₂O in addition although it dried in part.) and making water suspend, the boric acid of the amount which is equivalent to :B(mole ratio) =99:1 to said nickel, Co, and aluminum (nickel+Co+aluminum) was added, and it considered as the slurry. Spray drying was performed after adding the lithium-hydroxide water solution of 3.0M of the amount which is equivalent to this slurry at the mole ratio of Li/(nickel+Co+aluminum+B) =1.05. The obtained desiccation gel was put into the board made from an alumina, and said tubular furnace performed baking in 750-850 degrees C under the oxygen negotiation for 15 hours. When X diffraction measurement of a baking object was performed, it was similar with the pattern registered into 09-0063 of JCPDS, and any peaks other than the peak which belongs to LiNiO₂ were not accepted, and it was checked that components other than nickel have the same crystal structure as LiNiO₂ which dissolved to homogeneity in nickel (drawing 2). Furthermore, the cell was produced by the same approach as an example 1, and the charge and discharge test was performed on these conditions. The result of initial charge-and-discharge effectiveness and an initial discharge curve is shown in a table 1, drawing 5 , and 6.

[0051]

[A table 1]

化合物	組成	初期充放電 効率(%)
実施例 1	Li(Ni _{0.8} Co _{0.1} Al _{0.05} Mn _{0.05}) _{0.99} B _{0.01} O ₂	89.9
実施例 2	LiNi _{0.8} Co _{0.1} Al _{0.05} Mn _{0.05} O ₂	88.3
実施例 3	Li(Ni _{0.8} Co _{0.05} Al _{0.05} Mn _{0.1}) _{0.99} B _{0.01} O ₂	87.6
実施例 4	LiNi _{0.8} Co _{0.05} Al _{0.05} Mn _{0.1} O ₂	85.6
比較例 1	Li(Ni _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05}) _{0.99} B _{0.01} O ₂	85.1

[0052] (Example 5) They are nickel nitrate, a cobalt nitrate, and a nitric acid so that it may be set to :nickel:Co:aluminum:Mn(mole ratio) =80:12.5:2.5:5, when permuting the part of the nickel of LiNiO₂ by 80:12.5:2.nickel:Co:aluminum:Mn(mole ratio) =5:5 presentation. Aluminum And the mixed water solution with which the total number of mols which uses manganese nitrate (nickel+Co+aluminum+Mn) is set to 4.0M was prepared, it was operated like the example 1 below, and the baking object was obtained. In addition, the presentation of the object which the resultant acquired on the way dried the part was nickel_{0.8}Co_{0.125}aluminum_{0.025}Mn_{0.05}(OH) 1.79 (NO₃) 0.235.0.21H₂O. When X diffraction measurement of a baking object was performed, it was similar with the pattern registered into 09-0063 of JCPDS, and any peaks other than the peak which belongs to LiNiO₂ were not accepted, and it was checked that components other than nickel have the same crystal structure as LiNiO₂ which dissolved to homogeneity in nickel (drawing 3). Furthermore, the cell was produced by the same approach as an example 1, and the charge and discharge test was performed on these conditions. The result of initial charge-and-discharge effectiveness and an initial discharge curve is shown in a table 2 and drawing 7 .

[0053] (Example 2 of a comparison) They are nickel nitrate and a cobalt nitrate so that it may be set to :nickel:Co:aluminum(mole ratio) =80:17.5:2.5, when permuting the part of the nickel of LiNiO₂ by 80:17.5:2.nickel:Co:aluminum(mole ratio) =5 presentation. And nitric acid The mixed water solution with which the total number of mols which uses aluminum (nickel+Co+aluminum) is set to 4.0M was prepared. The sodium-hydroxide solution of 4.0M was prepared to the pan, simultaneous adding was performed so that it might be set to pH9.5 under churning of both water solutions at ***** using a metering pump, and the successive reaction was performed in reaction temperature [of 25 degrees C], and residence-time 15 minutes. After filtering and rinsing the acquired resultant (the presentation was nickel_{0.8}Co_{0.175}aluminum_{0.025}(OH) 1.84 (NO₃) 0.185.0.23H₂O in addition although it dried in part.)

and making water suspend, the boric acid of the amount which is equivalent to :B(mole ratio) =99:1 to said nickel, Co, and aluminum (nickel+Co+aluminum) was added, and it considered as the slurry. Spray drying was performed after adding the lithium-hydroxide water solution of 3.0M of the amount which is equivalent to this slurry at the mole ratio of Li/(nickel+Co++aluminum+B) =1.05. The obtained desiccation gel was put into the board made from an alumina, and said tubular furnace performed baking in 750-850 degrees C under the oxygen negotiation for 15 hours. When X diffraction measurement of a baking object was performed, it was similar with the pattern registered into 09-0063 of JCPDS, and any peaks other than the peak which belongs to LiNiO₂ were not accepted, and it was checked that components other than nickel have the same crystal structure as LiNiO₂ which dissolved to homogeneity in nickel (drawing 3). Furthermore, the cell was produced by the same approach as an example 1, and the charge and discharge test was performed on these conditions. The result of initial charge-and-discharge effectiveness and an initial discharge curve is shown in a table 2 and drawing 7 .

[0054]

[A. table 2]

化合物	組成	初期充放電 効率(%)
実施例 5	Li(Ni _{0.8} Co _{0.125} Al _{0.025} Mn _{0.05}) _{0.99} B _{0.01} O ₂	90.6
比較例 2	Li(Ni _{0.8} Co _{0.175} Al _{0.025}) _{0.99} B _{0.01} O ₂	87.2

[0055] (Example 6) They are nickel nitrate, a cobalt nitrate, and an aluminium nitrate so that it may be set to :nickel:Co:aluminum:Mn(mole ratio) =70:15:10:5, when permuting the part of the nickel of LiNiO₂ by nickel:Co:aluminum:Mn(mole ratio) =70:15:10:5 presentation. And the mixed water solution with which the total number of mols which uses manganese nitrate (nickel+Co+aluminum+Mn) is set to 4.0M was prepared, it was operated like the example 1 below, and the baking object was obtained. In addition, the presentation of the object which the resultant acquired on the way dried the part was nickel_{0.7}Co_{0.15}aluminum_{0.1}Mn_{0.05}(OH) 1.86 (NO₃) 0.24.0.23H₂O.

[0056] When X diffraction measurement of a baking object was performed, it was similar with the pattern registered into 09-0063 of JCPDS, and any peaks other than the peak which belongs to LiNiO₂ were not accepted, and it was checked that components other than nickel have the same crystal structure as LiNiO₂ which dissolved to homogeneity in nickel (drawing 4). Furthermore, the cell was produced by the same approach as an example 1, and the charge and discharge test was performed on these conditions. The result of initial charge-and-discharge effectiveness and an initial discharge curve is shown in a table 3 and drawing 8 .

[0057] (Example 3 of a comparison) They are nickel nitrate and a cobalt nitrate so that it may be set to :nickel:Co:aluminum(mole ratio) =70:20:10, when permuting the part of the nickel of LiNiO₂ by nickel:Co:aluminum(mole ratio) =70:20:10 presentation. And the mixed water solution with which the total number of mols which uses an aluminium nitrate (nickel+Co+aluminum) is set to 4.0M was prepared. The sodium-hydroxide solution of 4.0M was prepared to the pan, simultaneous adding was performed so that it might be set to pH9.5 under churning of both water solutions at ***** using a metering pump, and the successive reaction was performed in reaction temperature [of 25 degrees C], and residence-time 15 minutes. After filtering and rinsing the acquired resultant (the presentation was nickel_{0.7}Co_{0.2}aluminum_{0.1}(OH) 1.79 (NO₃) 0.31.0.24H₂O in addition although it dried in part.) and making water suspend, the boric acid of the amount which is equivalent to :B(mole ratio) =99:1 to said nickel, Co, and aluminum (nickel+Co+aluminum) was added, and it considered as the slurry. Spray drying was performed after adding the lithium-hydroxide water solution of 3.0M of the amount which is equivalent to this slurry at the mole ratio of Li/(nickel+Co+aluminum+B) =1.05. The obtained desiccation gel was put into the board made from an alumina, and said tubular furnace performed baking in 750-850 degrees C under the oxygen negotiation for 15 hours. When X diffraction measurement of a baking object was performed, it was similar with the pattern registered into 09-0063 of JCPDS, and any

peaks other than the peak which belongs to LiNiO_2 were not accepted, and it was checked that components other than nickel have the same crystal structure as LiNiO_2 which dissolved to homogeneity in nickel (drawing 4). Furthermore, the cell was produced by the same approach as an example 1, and the charge and discharge test was performed on these conditions. The result of initial charge-and-discharge effectiveness and an initial discharge curve is shown in a table 3 and drawing 8.

[A table 3]

化合物	組成	初期充放電 効率(%)
実施例 6	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	91.0
比較例 3	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1})_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	85.2

[0058] When the above result is summarized, as the result of a table 1 shows, it turns out that the amount of manganese permutations will increase if the charge-and-discharge effectiveness in comparison with the example 1 of a comparison is improved and examples 1, 2, 3, and 4 compare examples 1 and 3 and examples 2 and 3, and charge-and-discharge effectiveness will fall if the amount of part cobalt permutations decreases. When charge-and-discharge effectiveness is improved also for the result of a table 3 to the example 6 compared with the example 3 of a comparison by improving charge-and-discharge effectiveness compared with the example 2 of a comparison and the result of a table 2 to the example 5 furthermore replaces a part of amount of cobalt permutations from manganese clearly, an improvement of charge-and-discharge effectiveness is found.

[0059] Moreover, drawing 5 and the result of 6, 7, and 8 show that the discharge potential of each example is highly improved compared with the discharge potential of each example of a comparison.

[0060] The capacity maintenance factor (discharge capacity $\times 100$ / first time discharge capacity of each cycle) to the number of cycles shows the cycle property of examples 1 and 3 and the example 1 of a comparison to drawing 9 as a typical sample here.

[0061] Creation of a cell and a Measuring condition were performed according to the example 1. As the result of drawing 9, also shows, it turns out maintenance or that it is improved further also in the examples 1 and 3 with which the cycle property shown in the example 1 of a comparison replaced some cobalt of the example 1 of a comparison from manganese. Furthermore, measurement by the following differential heat was performed as a stability test at the time of an elevated temperature as a typical sample about the group of examples 1 and 3, the group of the example 1 of a comparison and an example 5, and the example 2 of a comparison. The cell shown in the example 1 is created, the cell after first time charge is disassembled, and a positive electrode is taken out. A positive electrode is pierced three sheets with metal mold with a diameter of 4mm, and a vacuum drying is performed for the pierced positive electrode after washing by dimethyl carbonate for 2 hours.

[0062] Differential-calorimetry equipment performs the dry positive electrode, it measures with the bottom of an air negotiation, and 10-degree-C programming rate for /, oxygen desorption temperature and exothermic peak temperature are measured, and the result is shown in a table 4.

[0063]

[A table 4]

化合物	酸素脱離開始温度	発熱ピーク温度
実施例 1	236.8	233.6
実施例 3	234.2	235.3
比較例 1	234.0	237.2

[0064] As compared with the example 1 of a comparison, as for examples 1 and 3, a difference is not seen by oxygen desorption initiation temperature and exothermic peak temperature so that the result of a

table 4 may show.

[0065]

[A table 5]

化合物	酸素脱離開始温度	発熱ピーク温度
実施例 5	232.8	231.8
比較例 2	231.1	230.0

The result of the above-mentioned table 5 shows that a difference is not seen by oxygen desorption initiation temperature and exothermic peak temperature in the comparison with an example 5 and the example 2 of a comparison. Namely, as the result of a table 4 shows, even if a difference is not seen by oxygen desorption initiation temperature and exothermic peak temperature, a difference is not further seen by oxygen desorption initiation temperature and exothermic peak temperature in the comparison with an example 5 and the example 2 of a comparison from the result of a table 5 and it replaces some cobalt of the example of a comparison from manganese, as compared with the example 1 of a comparison, as for examples 1 and 3, it turns out that the stability at the time of an elevated temperature is maintained.

[0066]

[Effect of the Invention] The rechargeable lithium-ion battery using the positive active material for rechargeable lithium-ion batteries and this positive active material with which charge-and-discharge effectiveness and the potential at the time of discharge were improved further has been offered maintaining a cycle property and the stability at the time of an elevated temperature by adding the manganese of the specified quantity to the lithium nickel multiple oxide used as positive active material further with cobalt, aluminum, and boron by this invention.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-149923
(P2000-149923A)

(43) 公開日 平成12年5月30日 (2000.5.30)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/495		4/58	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/58		10/40	Z
10/40		C 0 4 B 35/00	J

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-312817
(22) 出願日 平成10年11月4日 (1998.11.4)

(71) 出願人 390011877
富士化学工業株式会社
富山県中新川郡上市町横法音寺55番地
(72) 発明者 松原 行雄
富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内
(72) 発明者 上田 正実
富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内
(72) 発明者 菊谷 和彦
富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池用正極活物質

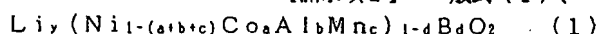
(57) 【要約】

【課題】 サイクル特性、高温時の安定性を維持しながら、さらに充放電効率及び放電時の電位が改良されたリチウムイオン二次電池用正極活物質及び該正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質として用いるリチウムニッケル複合酸化物にコバルト、アルミニウム及びホウ素とともに所定量のマンガンを加えることにより得られるリチウムイオン二次電池用正極活物質。

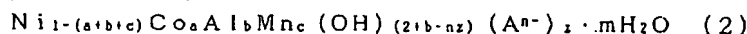
【特許請求の範囲】

* * 【請求項1】 一般式(1)、



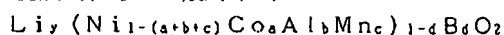
(但し、 y 、 a 、 b 、 c 及び d は、 Li 、 Ni 、 Co 、 Al 、 Mn 及び B の組成比を示し、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ 、 a 、 b 及び c は $0.1 < (a+b+c) \leq 0.3$ であり、 a は $0.01 < a \leq 0.2$ 、 b は $0.01 < b \leq 0.1$ 、 c は $0.01 < c \leq 0.1$ であり、 d は $0 \leq d \leq 0.03$)で示されるリチウムニッケル複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質。

【請求項2】 一般式(1)



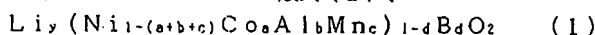
(式中、 A^{n-} は n 価($n=1\sim 3$)のアニオン、 z 及び m はそれぞれ $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す。)で示される塩基性金属塩に y で示すリチウム原子モル数に相当する量のリチウム化合物を水媒体中で添加し、得られたスラリーを噴霧又は凍結乾燥後、酸化雰囲気下で約 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 、約4時間以上焼成することを特徴とするリチウムイオン二次電池用正極活物質の製造方法。

【請求項3】 一般式(1)



(但し、 y 、 a 、 b 、 c 及び d は Li 、 Ni 、 Co 、 Al 、 Mn 、 B の組成比を示し、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ 、 a 、 b 及び c は $0.1 < (a+b+c) \leq 0.3$ であり、 a は $0.01 < a \leq 0.2$ 、 b は $0.01 < b \leq 0.1$ 、 c は $0.01 < c \leq 0.1$ であり、 d は $0 \leq d \leq 0.03$)で示されるリチウムニッケル複合酸化物において、ホウ素を含む($d \neq 0$)の場合であって

一般式(2)



(但し、 y 、 a 、 b 、 c 及び d は、 Li 、 Ni 、 Co 、 Al 、 Mn 及び B の組成比を示し、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ 、 a 、 b 及び c は $0.1 < (a+b+c) \leq 0.3$ であり、 a は $0.01 < a \leq 0.2$ 、 b は $0.01 < b \leq 0.1$ 、 c は $0.01 < c \leq 0.1$ であり、 d は $0 \leq d \leq 0.03$)で示されるリチウムニッケル複合酸化物であることを特徴とする非水電解液リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

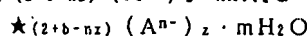
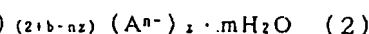
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、充放電効率及び放電時の電位が改良されたリチウムイオン二次電池用正極活物質及び該正極活物質からなる正極を有する非水電解液リチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、携帯化に伴い、ニッケル/カドミ電池、ニッケル水素電池に代わり、軽量で高エネルギー密度を有するリチウムイオン二

10 一般式(2)



(式中、 A^{n-} は n 価($n=1\sim 3$)のアニオン、 z 及び m はそれぞれ $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す。)で示される塩基性金属塩に d で示すホウ素原子モル数に相当する量のホウ素化合物を水媒体中で添加し、さらに y で示すリチウム原子モル数に相当する量のリチウム化合物を水媒体中で添加し、得られたスラリーを噴霧又は凍結乾燥後、酸化雰囲気下で約 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 、約4時間以上焼成することにより製造することを特徴とする製造方法。

【請求項4】 請求項2及び3で得られた噴霧又は凍結乾燥品をプレス成型後、酸化雰囲気下で約 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 、約4時間以上焼成することを特徴とする製造方法。

【請求項5】 正極活物質を含む正極とリチウムをドープ及び脱ドープ可能である負極と、リチウム塩を非水媒体に溶解又は分散してなる非水電解質からなる非水電解液リチウムイオン二次電池において上記正極活物質が一

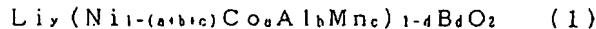
30 一般式(1)、

☆次電池の需要が高まっている。このリチウムイオン二次電池の正極活物質としては、リチウムイオンをインターカレート、デインターカレートすることができる層状化合物である LiNiO_2 、 LiCoO_2 が知られている。その中でも LiNiO_2 は LiCoO_2 より高電気容量であり、低コストであるため期待されている。しかしながら、 LiNiO_2 は高容量ではあるが、充放電時におけるサイクル特性、高温時の安定性等に問題があり、各種改良が検討されている。 LiNiO_2 は、特に、充電時に多量のリチウムイオンが結晶中から脱離するため結晶構造が不安定となり、イオンの再配列が起こり層状構造の乱れが生じるためサイクル特性に好ましくない結果を与える。このような結晶構造の乱れを改善するためにニッケルの一部を他元素で置換する方法があり、Electrochimica Acta 38(9), 1159 (1993)に記載されているようにニッケルの一部をコバルト等の他元素で置換することによりサイクル特性の改善をはかった研究例が報告されている。さらに、 LiNiO_2 は充電時の安定性、特に

高温時の安定性が LiCoO_2 と比較して好ましくない。これは、充電状態のリチウムイオン二次電池が高温下(60°C以上)にさらされると、電池正極と電解液が反応するためであり、 LiNiO_2 は LiCoO_2 と比較して反応性が高いと言われている。その改良としてJ.Electrochem.Soc.,144(9)3117(1997)ではニッケルの一部をコバルト、マンガン及びチタンで置換、あるいはJ.Electrochem.Soc.,142(12)4033(1995)ではニッケルの一部をアルミニウムで置換した例が報告されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような LiNiO_2 のサイクル特性、高温での安定性改良のため、本発明者等もニッケルの一部をコバルト、アルミニウム、マンガン、鉄、ホウ素からなる群から選ばれる一種類以上の元素で置換することができるを見出し既に開示している(国際公開公報番号WO98/06670号)。この発明の大きな特徴は、このような多種類の他元素を同時に且つ容易にニッケル上に固溶置換させることが出来、 LiNiO_2 の持っている各種課題に対応したことにある。しかしながら、これら多種類の他元素をニッケル上に固溶置換させることにより上記課題は改善されるが、以下の問題が生じてきた。特に、ニッケルへの置換元素のうちアルミニウムを加えると、アルミニウム置換量の増加に伴い充放電効率(初期充電容量/初期放電容*



(但し、y、a、b、c及びdは、Li、Ni、Co、Al、Mn及びBの組成比を示し、yは $0.9 \leq y \leq 1.3$ 、a、b及びcは $0.1 < (a+b+c) \leq 0.3$ であり、aは $0.01 < a \leq 0.2$ 、bは $0.01 < b \leq 0.1$ 、cは $0.01 < c \leq 0.1$ であり、dは $0 \leq d \leq 0.03$)で示されるリチウムニッケル複合酸化物からなるリチウムイオン二次電池用正極活物質である。

【0007】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、上記一般式(1)で示される関係式(組成)を満足するコバルト、アルミニウム、マンガン及びホウ素をニッケル上に固溶置換することにより製造することができる。該リチウムニッケル複合酸化物は、良好なサイクル特性、高温時の安定性を維持しながら、充放電効率の改善そして放電時の電位低下を抑制することができ、リチウムイオン二次電池の高エネルギー化を図る正極活物質として有用なものである。

【0008】上記一般式(1)で示されるリチウムニッケル複合酸化物において、ニッケルの含量は少なくとも0.68以上が好ましく、これ以下ではニッケル系正極活物質としては電池容量が低すぎる。

【0009】コバルト置換量は $0.01 < a \leq 0.2$ 、アルミニウム置換量は $0.01 < b \leq 0.1$ であり、コバルト置換量が増え、その分アルミニウム置換量が少なくなればサイクル特性、充放電効率は向上するが、高温時の安定性が保証できなく、また放電時の電位の低下が※50

*量)が低下することである。さらに、置換元素のうちコバルトを加えると、コバルト置換量の増加に伴い放電時の電位が低下してしまうことである。

【0004】充放電効率の低下は電池作成の際に負極量が増え、結果として単位体積で比較すると電池容量が少なくなり、また放電時の電位低下は容量が高くてもエネルギー当たりでは低い結果となり、リチウムイオン二次電池の高容量化の面で大きな問題となる。このため、電池全体からみるとこれらの性質も改良する必要がある。

10 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らも正極活物質の研究を進める中でニッケル、コバルト、アルミニウム及びホウ素の組み合わせを最適化することにより、従来 LiNiO_2 の課題であったサイクル特性、高温時の安定性を改善できることが分かったが、逆に充放電効率の低下、放電時の電位の低下の問題が生じてきた。そこで、本発明者らはさらに鋭意検討を重ねた結果、ニッケルへの置換元素としてコバルト、アルミニウム及びホウ素にさらに最適量のマンガンを加えることにより、サイクル特性、高温時の安定性を維持しながら、充放電効率の改善そして放電時の電位低下を改善することを見出した。

【0006】すなわち、本発明は一般式(1)、

※見られる。逆に、アルミニウム置換量を増やしその分コバルト置換量が少なくなれば高温時の安定性は改善されるが、サイクル特性、充放電効率に問題が生じてくる。そこで、コバルト、アルミニウム及びホウ素の三元系置換系を、マンガンを加えた四元素置換系とし、中でも特に添加範囲の広いコバルトの一部をマンガで置き換えると、アルミニウム置換量に応じた高温時の安定性を維持しつつ、また高価なコバルトの使用量が少なくなったうえにサイクル特性、充放電効率及び放電時の電位も改善できる。

【0010】本発明のマンガンの置換範囲は、ニッケルを置換するコバルト、アルミニウム、及びホウ素の使用量により異なり特に限定されるものではないが、好ましくは $0.01 < c \leq 0.1$ であり、充放電効率の改善ではより好ましくは $0.025 \leq c \leq 0.06$ であり、それ以下では効果が見られなく、それ以上では逆にやや効率が低下する。充放電時の電位の改善では、マンガンの置換範囲が好ましくは $0.05 \leq c \leq 0.1$ の範囲である。この場合、少なくとも0.05以上あれば0.1まで置換量を増やしてもあまり差はない。

【0011】ホウ素の使用量は、ニッケルを置換するコバルト、アルミニウム及びマンガンの使用量により異なり特に限定されるものではないが、好ましくは $0 \leq d \leq 0.03$ であり、これらの範囲においてサイクル特性、高温時の安定性を維持しながら電池特性の向上(開回路

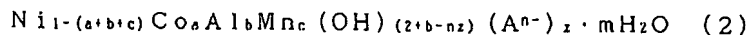
電圧の低下、分極の低下)が可能であり、0.03を越えると逆に電池特性が悪くなる。

【0012】従って、コバルト、アルミニウム、マンガ及びホウ素でのニッケル置換範囲は、以下の範囲であることが好ましい。

(1) a, b及びcは、 $0.1 < (a+b+c) \leq 0.3$ 、(2) aは $0.01 < a \leq 0.2$ 、(3) bは $0.01 < b \leq 0.1$ 、(4) cは $0.01 < c \leq 0.1$ 及び(5) dは $0 \leq d \leq 0.03$ であることが好ましい。

【0013】

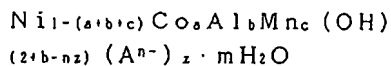
【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるリチウムイオン二次電池用正極活物質について具体的に説明する。本発明のリチウムイオン二次電池用正極活物質は所定の組成範囲のコバルト、アルミニウム及びホウ素の三元系でニッケルの一部を固溶置換することによりサイクル特性、高温時の安定性を改善するが、さらにコバルトの一部をマンガで置き換え四元系でニッケルの一部を固溶置換することにより、上記三元系で問題となった充放電効率の低下、放電時の電位低下を改善(抑制する)材料である。この改善された理由については明らかではないが、以下のように考えられる。LiNiO₂のニッケルの一部をコバルトで置換するとサイクル特性、充放電効率が改善されるが、放電時の電位がコバルトの置換量の増加とともに低下する。そこで、コバルト置換量の一部をマンガで置き換えることにより、コバルト置換量が少なくなりその分放電時の電位低下が抑制され、さらにマンガはニッケル、コバルトより導電性が低い材料であるため、電位が高くなると考えられる。ま*



(式中、Aⁿ⁻はn価(n=1~3)のアニオン、z及びmはそれぞれ $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す。)で示される塩基性金属塩にyで示すリチウム原子モル数に相当する量のリチウム化合物を水媒体中で添加し、得られたスラリーを噴霧又は凍結乾燥後、酸化雰囲気下で約600~900℃、約4時間以上焼成することにより製造することができる。

【0016】また、(2)ホウ素を含む(d≠0)の場合であって：

一般式(2)



(式中、Aⁿ⁻はn価(n=1~3)のアニオン、z及びmはそれぞれ $0.03 \leq z \leq 0.3$ 、 $0 \leq m < 2$ の範囲を満足する正の数を示す。)で示される塩基性金属塩にdで示すホウ素原子モル数に相当する量のホウ素化合物を水媒体中で添加し、さらにyで示すリチウム原子モル数に相当する量のリチウム化合物を水媒体中で添加し、得られたスラリーを噴霧又は凍結乾燥後、酸化雰囲気下で約600~900℃、約4時間以上焼成することにより製造することができる。本発明の中で比べるなら噴霧※50

*た、上記LiNiO₂のニッケルの一部をコバルトで置換したものに、さらにコバルト置換の一部をアルミニウムで置き換えることにより、高温時の安定性は改善するが、アルミニウム置換量の増加に伴い充放電効率が低下する。そこで、アルミニウム置換量そのままで、さらにコバルトの一部を適正量のマンガで置換することによりLiNiO₂構造が安定化するため充放電効率が改善すると考えられる。従って、Li_y(Ni_{1-(a+b)}Co_aAl_b)_{1-d}B_dO₂で示されるニッケル、コバルト、アルミニウムの三元系置換系に対してさらにコバルトの一部をマンガで置き換えた本発明の一般式(1)で示される四元系置換系にすることにより三元系で改善されたサイクル特性、高温時の安定性を維持しながら、充放電効率の改善、放電時の電位の改善を達成できた。各元素の適正組成範囲は一般式(1)で示された範囲となる。

【0014】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は以下の製法で得ることができる。

【0015】具体的には、一般式(1)



(但し、y、a、b、c及びdはLi、Ni、Co、Al、Mn、Bの組成比を示し、yは $0.9 \leq y \leq 1$ 、

3、a、b及びcは $0.1 < (a+b+c) \leq 0.3$ であり、aは $0.01 < a \leq 0.2$ 、bは $0.01 < b \leq 0.1$ 、cは $0.01 < c \leq 0.1$ であり、dは $0 \leq d \leq 0.03$)で示されるリチウムニッケル複合酸化物において、(1)ホウ素を含まない(d=0)の場合であって：一般式(2)

30※乾燥法がより望ましい。水溶性リチウム化合物及び塩基性金属塩としては、焼成時に揮散する陰イオンを含むものが好適に使用される。

【0017】リチウム化合物としては、例えば、LiOH、LiNO₃、Li₂CO₃又はこれらの水和物等の中から1種又は2種以上を選択することができる。

【0018】塩基性金属塩におけるAⁿ⁻としては、例えば、NO₃⁻、Cl⁻、Br⁻、CH₃COO⁻、CO₃²⁻、SO₄²⁻等で示されるアニオンから選択することができる。

40【0019】これらの化合物において収率、反応性、資源の有効利用及び酸化促進効果等の観点からリチウム化合物としてはLiOH、ホウ素化合物としてはホウ酸、又塩基性金属塩としては、アニオンが硝酸である組み合わせが電池特性の観点から特に好ましい。

【0020】ここで用いる塩基性金属塩は、Ni_{1-(a+b+c)}Co_aAl_bMn_c塩の水溶液に対して、約0.7~0.95当量、好ましくは約0.8~0.95当量のアルカリを約80℃以下の反応条件下で加えて反応させることにより、製造することができる。ここで用いるアルカリとしては、例えば水酸化ナトリウム等のアルカ

リ金属類の水酸化物、水酸化カルシウム等のアルカリ土類金属類の水酸化物、アミン類等である。なお、この塩基性金属塩は合成後20～70℃で0.1～10時間熟成すると更に好ましい。次いで、水洗により副生成物を取り除き、リチウム化合物をそしてホウ素を含む複合酸化物を製造する場合にはさらにホウ素化合物を加える。

【0021】ホウ素化合物としては、ホウ酸、四ホウ酸リチウム等が好適に使用できる。

【0022】このような反応によって得られたスラリーの乾燥は、好ましくは噴霧又は凍結乾燥法が望ましい。

【0023】瞬時に乾燥でき且つ球状物を得ることができる噴霧乾燥法は、球状造粒性、組成物の均一性（乾燥時間のかかる乾燥法では、表面にリチウムが移行し、不均一な組成物となる。）の観点から好適である。

【0024】焼成は、600～900℃、好ましくは750～850℃の温度範囲で行い、酸素気流下、約4時間以上で行う。好ましくは4～72時間、より望ましくは、約4～20時間程度が良い。焼成時間が72時間以上であればコストアップとなるばかりでなく、リチウムの揮散に伴い、(Ni+Co+Mn)の3価の割合が却

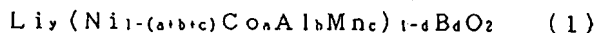
って低くなり、純度の悪い物となる。

【0025】この焼成に関する技術では、乾式法等の既知の技術では、2価から3価になりがたいニッケルに対して、少なくとも20時間以上の焼成が要求されていたことからみると、本発明の化合物は簡便な製法により極めて経済的に得ることができる。

【0026】嵩密度を大きくする場合にはプレス成形法が有利である。

【0027】例えば、上記噴霧乾燥法で得た均一に少量固溶された噴霧乾燥品をプレス成形することにより、嵩密度が大きく、且つ結晶化度と純度が高い複合酸化物を得ることができる。

【0028】噴霧乾燥品である球状物は、流動性、成形*



（但し、y、a、b、c及びdは、Li、Ni、Co、Al、Mn及びBの組成比を示し、yは0.9≤y≤1.3、a、b及びcは0.1<(a+b+c)≤0.3であり、aは0.01<a≤0.2、bは0.01<b≤0.1、cは0.01<c≤0.1であり、dは0≤d≤0.03）で示されるリチウムニッケル複合酸化物であることを特徴とする。

【0035】正極活物質を用いて正極を作製する方法としては、常法に従って、例えば、正極活物質の粉末と、例えば、カーボンブラックやグラファイト等の導電材料と、ポリフッ化ビニリデン等のバインダー樹脂とを均一に混合して正極合剤組成物を調製し、圧縮成型することによりコイン型二次電池用のペレット形状の正極を作製することができる。

【0036】また、正極活物質の粉末と導電材料とバインダー樹脂とに加えて、さらに公知の溶媒、例えば、ホ※50

*性、充填性に優れた粉体であり、そのまま常法に従いプレス成形することができる。

【0029】成形圧は、プレス機、仕込み量等により異なり、特に限定されるものではないが、通常500～3000kg/cm²程度が好適である。プレス成形機は、打錠機、ブリケットマシン、ローラコンパクター等好適に使用できるがプレスできるものであればよく、特に制限はない。

【0030】プレス品の密度は、1～4g/cc、好ましくは2～3g/cc程度が好適である。

【0031】プレス成形は、分子間移動距離が短くなり、焼成時の結晶成長を促進するという点では極めて有用である。従って、プレス成型に供する材料は必ずしも噴霧乾燥品の球状物である必要はなく、凍結乾燥品でも同様に使用することができる。

【0032】このプレス成形品は、そのまま焼成される。焼成温度は、通常600～900℃、好ましくは750～850℃で、酸素気流下、4時間以上で行う。焼成時間が長い程一次粒子は大きくなるので、焼成時間は所望の一次粒子の大きさによって決まる。

【0033】このようにして得られた上記一般式(1)表示のリチウムニッケル複合酸化物は、本発明者らが公開公報W098/06670号に開示した課題のたサイクル特性、高温時の安定性を維持しながら、さらに充放電効率の改善、放電時の電位が改善されたものであり、リチウムイオン二次電池用の正極材料として有効に利用できる。

【0034】すなわち、本発明の非水電解液リチウムイオン二次電池は、正極活物質を含む正極とリチウムをドープ及び脱ドープ可能である負極と、リチウム塩を非水媒体に溶解又は分散してなる非水電解質からなる非水電解液リチウムイオン二次電池において上記正極活物質が一般式(1)、

※ルムアミドやN-メチルピロリドン等の溶媒を添加してペースト状の正極合剤を調整し、それを正極集電体に塗布し乾燥することにより、筒型又は角型二次電池用の正極を作製することができる。

【0037】上記正極は、リチウムをドープ及び脱ドープ可能である材料、例えば炭素質材料、リチウム合金からなる負極と、リチウム塩を溶解してなる非水電解液から構成される非水電解液二次電池において好適に使用することができる。このリチウムをドープ及び脱ドープ可能な材料としては、例えば、熱分解炭素類、ピッチコックス、石油コックス、ニードルコックス等のコックス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、フェノール樹脂、フuran樹脂等を適当な温度で焼成した有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料、あるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマー等を使用することができる。リチウム合金としては、例えばリチ

ウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0038】負極は、例えば、炭素質材料を使用する場合には、正極を作製する場合と同様に処理し、例えば、炭素質材料の粉末とポリフッ化ビニリデン等のバインダー樹脂とを均一に混合して負極合剤組成物を調整し、それを圧縮成型することによりコイン型二次電池用のペレット形状の負極を作製することができる。金属リチウムやリチウム合金を負極材料として使用する場合には、板状の金属リチウム又はリチウム合金を所定の形状(例えばペレット形状)に機械的に打ち抜くことにより負極を作製することができる。

【0039】非水電解液二次電池を構成する非水電解液としては、公知の非水媒体(非水溶媒又はイオン導電性ポリマー等)にリチウム塩電解質を溶解又は分散してなる非水電解液や固体電解質を使用することができる。

【0040】非水電解液の非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチラクトン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチノレカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。上記溶媒は、1種又は2種類以上を組み合わせて使用するもできる。

【0041】電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 等を使用できる。非水電解液二次電池の他の構成、例えばセパレータ、電池缶等については、従来の非水電解液二次電池と同様にすることができ、特に限定されるものではない。また、電池の形状についても特に限定されるものではなく、円筒型、角型、コイン型、ボタン型等任意の形状にすることができる。

【0042】以下、本発明の詳細について、実施例をもって説明する。

【実施例】(実施例1) LiNiO_2 のニッケルの部分を $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}:\text{Mn}$ (モル比)=80:10:5:5組成で置換する場合: $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}:\text{Mn}$ モル比=80:10:5:5となるように硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム及び硝酸マンガンをを用いて($\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{Mn}$)の全モル数が4.0Mとなる混合水溶液を調製した。さらに4.0Mの水酸化ナトリウム溶液を調製し、定量ポンプを用いて両水溶液を攪拌下、反応槽にpH9.5となるように同時添加を行い、反応温度25℃、滞留時間15分で連続反応を行った。得られた反応生成物を濾過、水洗し(なお、一部乾燥したものの組成は、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_{1.7}(\text{NO}_3)_{0.35} \cdot 0.22\text{H}_2\text{O}$ であった。)、水に懸濁させた後、前記Ni、Co、Al及び

Mnに対し($\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{Mn}$):Bモル比=99:1に相当する量のホウ酸を添加し、スラリーとした。このスラリーに $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{Mn}+\text{B})=1.05$ のモル比に相当する量の3.0Mの水酸化リチウム水溶液を添加した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボードに入れ管状炉(山田電気製TF-630型)にて酸素流通下、750~850℃の範囲で15時間焼成を行った。焼成物のX線回折測定を行ったところJoint committee on powder diffraction standards(以下JCPDSとする)の09-0063(LiNiO_2)に登録されたパターンと類似しており、 LiNiO_2 に帰属するピーク以外のピークは認められなく、ニッケル以外の成分がニッケルに均一に固溶した LiNiO_2 と同様の結晶構造を持つことが確認された(図2)。

【0043】正極の作成:正極の作成は、まず正極活物質と導電剤であるアセチレンブラックと結合剤としてテフロンを重量比で70:20:10となるように混合し、この正極剤75mgを3トン/cm²で直径18mmのペレット状に加圧成型し、直径16mmに打ち抜き、十分に乾燥した後正極とした。以上のように作成した電極を用いて製造した電池の断面図を図1に示す。

【0044】前記正極7をアルゴン雰囲気グローブボックス中で2032型コイン電池に組み立てた。負極2には直径15mm、厚さ1mmのリチウム金属を用い、電解液には1モルの LiPF_6 を支持塩とするエチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)の1:2混合溶液を用いた。

【0045】以上の様にして作成した電池について、3.0V~4.3Vの電池範囲で0.4mA/cm²の電流密度で充放電試験を行った。初期充放電効率と初期放電曲線の結果を表1及び図5に示す。

【0046】(実施例2) LiNiO_2 のニッケルの部分を実施例1と同組成で置換し、ホウ酸を含まない場合:実施例1で得られた反応スラリーに $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{Mn})=1.05$ のモル比に相当する量の3.0Mの水酸化リチウム水溶液を添加した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボードに入れ前記管状炉にて酸素流通下、750~850℃の範囲で15時間焼成を行った。焼成物のX線回折測定を行ったところJCPDSの09-0063に登録されたパターンと類似しており、 LiNiO_2 に帰属するピーク以外のピークは認められなく、ニッケル以外の成分がニッケルに均一に固溶した LiNiO_2 と同様の結晶構造を持つことが確認された(図2)。さらに、実施例1と同様の方法で電池を作製し、同条件で充放電試験を行った。初期充放電効率と初期放電曲線の結果を表1及び図6に示す。

【0047】(実施例3) LiNiO_2 のニッケルの部分を $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}:\text{Mn}$ (モル比)=80:5:

5:10組成で置換する場合: Ni:Co:Al:Mn (モル比)=80:5:5:10となるように硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム及び硝酸マンガンをを用いて(Ni+Co+Al+Mn)の全モル数が4.0Mとなる混合水溶液を調製し、以下実施例1と同様に操作し、焼成物を得た。

【0048】なお、途中で得られた反応生成物の一部乾燥した物の組成は $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_{1.82}(\text{NO}_3)_{0.23} \cdot 0.18\text{H}_2\text{O}$ であった。焼成物のX線回折測定を行ったところJCPDSの09-0063に登録されたパターンと類似しており、 LiNiO_2 に帰属するピーク以外のピークは認められなく、ニッケル以外の成分がニッケルに均一に固溶した LiNiO_2 と同様の結晶構造を持つことが確認された(図2)。さらに、実施例1と同様の方法で電池を作製し、同条件で充放電試験を行った。初期充放電効率と初期放電曲線の結果を表1及び図5に示す。

【0049】(実施例4) LiNiO_2 のニッケルの部分を実施例3と同組成で置換し、ホウ素を含まない場合: 実施例3で得られた反応スラリーに $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{Mn})=1.05$ のモル比に相当する量の3.0Mの水酸化リチウム水溶液を添加した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボードに入れ前記管状炉にて酸素流通下、750~850℃の範囲で15時間焼成を行った。焼成物のX線回折測定を行ったところJCPDSの09-0063に登録されたパターンと類似しており、 LiNiO_2 に帰属するピーク以外のピークは認められなく、ニッケル以外の成分がニッケルに均一に固溶した LiNiO_2 と同様の結晶構造を持つことが確認された(図2)。さらに、実施例1と同様の方法で電池を作製し、同条件で充放電試験を行った。初期充放電効率と初期放電曲線の結果を表1及び図5

*6に示す。

【0050】(比較例1) LiNiO_2 のニッケルの部分をNi:Co:Al(モル比)=80:15:5組成で置換する場合: Ni:Co:Al(モル比)=80:15:5となるように硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸アルミニウムを用いて(Ni+Co+Al)の全モル数が4.0Mとなる混合水溶液を調製した。さらに4.0Mの水酸化ナトリウム溶液を調製し、定量ポンプを用いて両水溶液を攪拌下、反応槽にpH9.5となるように同時添加を行い、反応温度25℃、滞留時間15分で連続反応を行った。得られた反応生成物をろ過、水洗し(なお、一部乾燥したものの組成は、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{1.86}(\text{NO}_3)_{0.19} \cdot 0.24\text{H}_2\text{O}$ であった。)、水に懸濁させた後、前記Ni、Co及びAlに対し(Ni+Co+Al):B(モル比)=99:1に相当する量のホウ酸を添加し、スラリーとした。このスラリーに $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{B})=1.05$ のモル比に相当する量の3.0Mの水酸化リチウム水溶液を添加した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボードに入れ前記管状炉にて酸素流通下、750~850℃の範囲で15時間焼成を行った。焼成物のX線回折測定を行ったところJCPDSの09-0063に登録されたパターンと類似しており、 LiNiO_2 に帰属するピーク以外のピークは認められなく、ニッケル以外の成分がニッケルに均一に固溶した LiNiO_2 と同様の結晶構造を持つことが確認された(図2)。さらに、実施例1と同様の方法で電池を作製し、同条件で充放電試験を行った。初期充放電効率と初期放電曲線の結果を表1及び図5及び6に示す。

【0051】

【表1】

化合物	組成	初期充放電 効率(%)
実施例1	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	89.9
実施例2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$	88.3
実施例3	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.1})_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	87.6
実施例4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	85.6
比較例1	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	85.1

【0052】(実施例5) LiNiO_2 のニッケルの部分をNi:Co:Al:Mn(モル比)=80:12.5:2.5:5組成で置換する場合: Ni:Co:Al:Mn(モル比)=80:12.5:2.5:5となるように硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム及び硝酸マンガンをを用いて(Ni+Co+Al+Mn)の全モル数が4.0Mとなる混合水溶液を調製し、以下実施例1と同様に操作し、焼成物を得た。な

※お、途中で得られた反応生成物の一部乾燥した物の組成は $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.125}\text{Al}_{0.025}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_{1.79}(\text{NO}_3)_{0.235} \cdot 0.21\text{H}_2\text{O}$ であった。焼成物のX線回折測定を行ったところJCPDSの09-0063に登録されたパターンと類似しており、 LiNiO_2 に帰属するピーク以外のピークは認められなく、ニッケル以外の成分がニッケルに均一に固溶した LiNiO_2 と同様の結晶構造を持つことが確認された(図3)。

さらに、実施例1と同様の方法で電池を作製し、同条件で充放電試験を行った。初期充放電効率と初期放電曲線の結果を表2及び図7に示す。

【0053】(比較例2) LiNiO_2 のニッケルの部分を $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}$ (モル比) = 80:17.5:2.5 組成で置換する場合: $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}$ (モル比) = 80:17.5:2.5 となるように硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸アルミニウムを用いて ($\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}$) の全モル数が4.0Mとなる混合水溶液を調製した。さらに4.0Mの水酸化ナトリウム溶液を調製し、定量ポンプを用いて両水溶液を攪拌下、反応槽にpH9.5となるように同時添加を行い、反応温度25℃、滞留時間15分で連続反応を行った。得られた反応生成物をろ過、水洗し(なお、一部乾燥したものの組成は、 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.175}\text{Al}_{0.025}(\text{OH})_{1.84}(\text{NO}_3)_{0.185} \cdot 0.23\text{H}_2\text{O}$ であった。)、水に懸濁させた後、前記Ni、Co及びAlに対し ($\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}$ * 1)

* 1): B (モル比) = 99:1に相当する量のホウ酸を添加し、スラリーとした。このスラリーに $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{B}) = 1.05$ のモル比に相当する量の3.0Mの水酸化リチウム水溶液を添加した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボードに入れ前記管状炉にて酸素流通下、750~850℃の範囲で15時間焼成を行った。焼成物のX線回折測定を行ったところJCPDSの09-0063に登録されたパターンと類似しており、 LiNiO_2 に帰属するピーク以外のピークは認められなく、ニッケル以外の成分がニッケルに均一に固溶した LiNiO_2 と同様の結晶構造を持つことが確認された(図3)。さらに、実施例1と同様の方法で電池を作製し、同条件で充放電試験を行った。初期充放電効率と初期放電曲線の結果を表2及び図7に示す。

【0054】

【表2】

化合物	組成	初期充放電 効率(%)
実施例5	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.125}\text{Al}_{0.025}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	90.6
比較例2	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.175}\text{Al}_{0.025})\text{O}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	87.2

【0055】(実施例6) LiNiO_2 のニッケルの部分を $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}:\text{Mn}$ (モル比) = 70:15:10:5 組成で置換する場合: $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}:\text{Mn}$ (モル比) = 70:15:10:5 となるように硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム及び硝酸マンガンを用いて ($\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{Mn}$) の全モル数が4.0Mとなる混合水溶液を調製し、以下実施例1と同様に操作し、焼成物を得た。なお、途中で得られた反応生成物の一部乾燥した物の組成は $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_{1.86}(\text{NO}_3)_{0.24} \cdot 0.23\text{H}_2\text{O}$ であった。

【0056】焼成物のX線回折測定を行ったところJCPDSの09-0063に登録されたパターンと類似しており、 LiNiO_2 に帰属するピーク以外のピークは認められなく、ニッケル以外の成分がニッケルに均一に固溶した LiNiO_2 と同様の結晶構造を持つことが確認された(図4)。さらに、実施例1と同様の方法で電池を作製し、同条件で充放電試験を行った。初期充放電効率と初期放電曲線の結果を表3及び図8に示す。

【0057】(比較例3) LiNiO_2 のニッケルの部分を $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}$ (モル比) = 70:20:10 組成で置換する場合: $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}$ (モル比) = 70:20:10 となるように硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸アルミニウムを用いて ($\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}$ * 1)

* 1) の全モル数が4.0Mとなる混合水溶液を調製した。さらに4.0Mの水酸化ナトリウム溶液を調製し、定量ポンプを用いて両水溶液を攪拌下、反応槽にpH9.5となるように同時添加を行い、反応温度25℃、滞留時間15分で連続反応を行った。得られた反応生成物をろ過、水洗し(なお、一部乾燥したものの組成は、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}(\text{OH})_{1.79}(\text{NO}_3)_{0.31} \cdot 0.24\text{H}_2\text{O}$ であった。)、水に懸濁させた後、前記Ni、Co及びAlに対し ($\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}$): B (モル比) = 99:1に相当する量のホウ酸を添加し、スラリーとした。このスラリーに $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{B}) = 1.05$ のモル比に相当する量の3.0Mの水酸化リチウム水溶液を添加した後、噴霧乾燥を行った。得られた乾燥ゲルをアルミナ製ボードに入れ前記管状炉にて酸素流通下、750~850℃の範囲で15時間焼成を行った。焼成物のX線回折測定を行ったところJCPDSの09-0063に登録されたパターンと類似しており、 LiNiO_2 に帰属するピーク以外のピークは認められなく、ニッケル以外の成分がニッケルに均一に固溶した LiNiO_2 と同様の結晶構造を持つことが確認された(図4)。さらに、実施例1と同様の方法で電池を作製し、同条件で充放電試験を行った。初期充放電効率と初期放電曲線の結果を表3及び図8に示す。

【表3】

15

16

化合物	組成	初期充放電 効率(%)
実施例6	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	91.0
比較例3	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{0.99}\text{B}_{0.01}\text{O}_2$	85.2

【0058】以上の結果をまとめると表1の結果から分かるように、実施例1、2、3及び4は比較例1に比べる充放電効率が改善されており、実施例1と3、実施例2と3を比較するとマンガン置換量が増え、その分コバルト置換量が少なくなると充放電効率が低下することが分かる。さらに表2の結果から実施例5は比較例2に比べ充放電効率が改善されており、また、表3の結果から実施例6も比較例3に比べ充放電効率が改善されており、明らかにコバルト置換量の一部をマンガンを置き換えることにより充放電効率の改善が見られる。

【0059】また、図5、6、7及び8の結果から各実施例の放電電位が各比較例の放電電位に比べ高く改善されていることが分かる。

【0060】ここで代表的なサンプルとして実施例1、3及び比較例1のサイクル特性をサイクル数に対する容量維持率（各サイクルの放電容量×100/初回放電容量）で図9に示す。

*【0061】電池の作成、測定条件は実施例1に従って行った。図9の結果からも分かるように、比較例1で示すサイクル特性が、比較例1のコバルトの一部をマンガンを置き換えた実施例1及び3でも維持若しくはさらに改善されていることが分かる。さらに、代表的なサンプルとして実施例1、3及び比較例1のグループと実施例5及び比較例2のグループについて高温時の安定性試験として以下のような示差熱による測定を行った。実施例1で示す電池を作成し、初回充電後電池を分解し正極を取り出す。正極を直径4mmの金型で3枚打ち抜き、打ち抜いた正極をジメチルカーボネートで洗浄後、2時間真空乾燥を行う。

【0062】乾燥した正極を示差熱測定装置にて空気流通下、1.0℃/分の昇温速度で測定を行い酸素脱離温度、発熱ピーク温度を測定し、その結果を表4に示す。

【0063】

*【表4】

化合物	酸素脱離開始温度	発熱ピーク温度
実施例1	236.8	233.6
実施例3	234.2	235.3
比較例1	234.0	237.2

【0064】表4の結果から分かるように実施例1及び3は比較例1と比較して、酸素脱離開始温度及び発熱ピーク温度に差がみられない。

※

化合物	酸素脱離開始温度	発熱ピーク温度
実施例5	232.8	231.8
比較例2	231.1	230.0

上記表5の結果から、実施例5と比較例2との比較においても酸素脱離開始温度及び発熱ピーク温度に差がみられないことが分かる。すなわち、表4の結果から分かるように実施例1及び3は比較例1と比較して、酸素脱離開始温度及び発熱ピーク温度に差がみられなく、さらに表5の結果から実施例5と比較例2との比較においても酸素脱離開始温度及び発熱ピーク温度に差がみられなく、比較例のコバルトの一部をマンガンを置き換えても高温時の安定性が維持されていることが分かる。

【0066】

【発明の効果】本発明により、正極活物質として用いるリチウムニッケル複合酸化物にコバルト、アルミニウム及びボウ素とさらに所定量のマンガンを加えることによ

★り、サイクル特性、高温時の安定性を維持しながら、さらに充放電効率及び放電時の電位が改良されたリチウムイオン二次電池用正極活物質及び該正極活物質を用いたリチウムイオン二次電池を提供できた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例におけるリチウムイオン二次電池の縦断面図。

【図2】 実施例1、2、3、4及び比較例1の化合物のXRDである。

【図3】 実施例5及び比較例2の化合物XRDである。

【図4】 実施例6及び比較例3の化合物のXRDである。

17

【図5】 実施例1、3及び比較例1の放電カーブである。

【図6】 実施例2、4及び比較例1の放電カーブである。

18

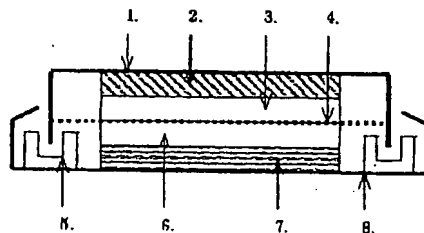
【図7】 実施例5及び比較例2の放電カーブである。

【図8】 実施例6及び比較例3の放電カーブである。

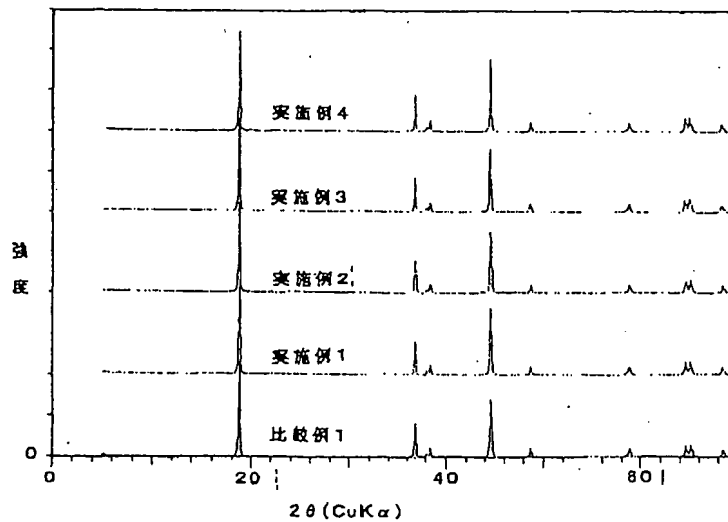
【図9】 実施例1、3及び比較例1のサイクル特性である。

【図1】

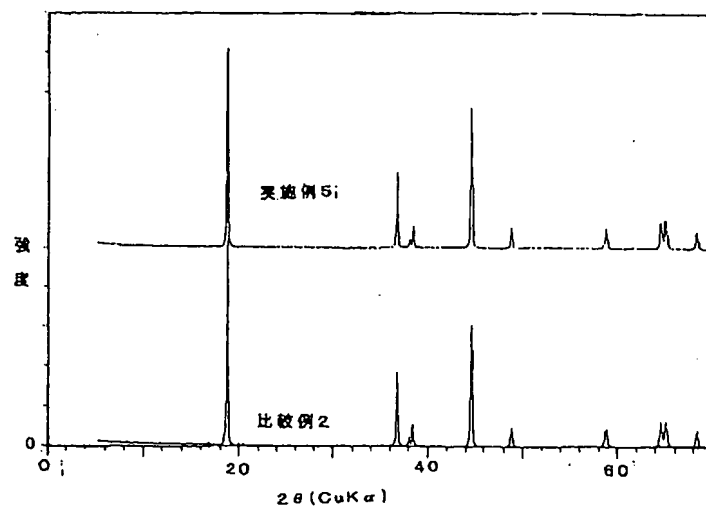
- 1. ケース
- 2. 負極
- 3. グラスフィルター・箔紙
- 4. セパレータ
- 5. ガスケット
- 6. グラスフィルター・箔紙
- 7. 正極
- 8. ケース



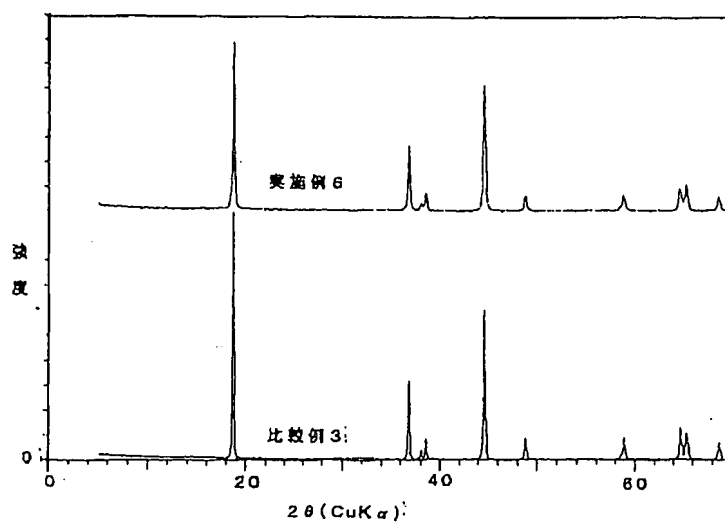
【図2】



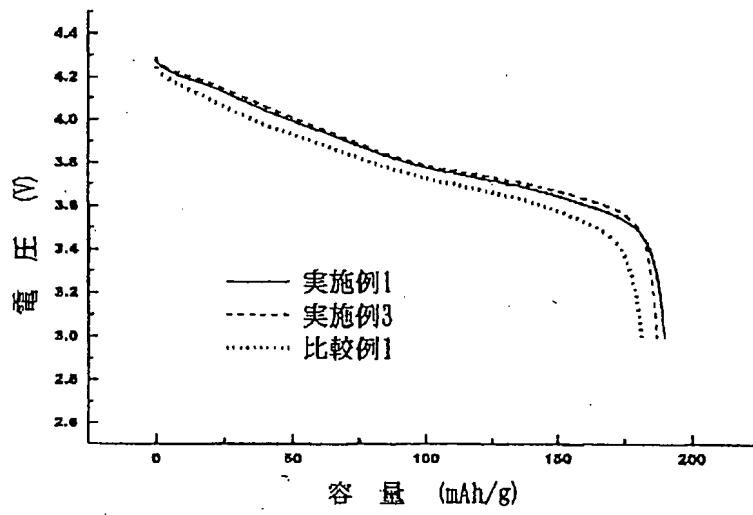
【図3】



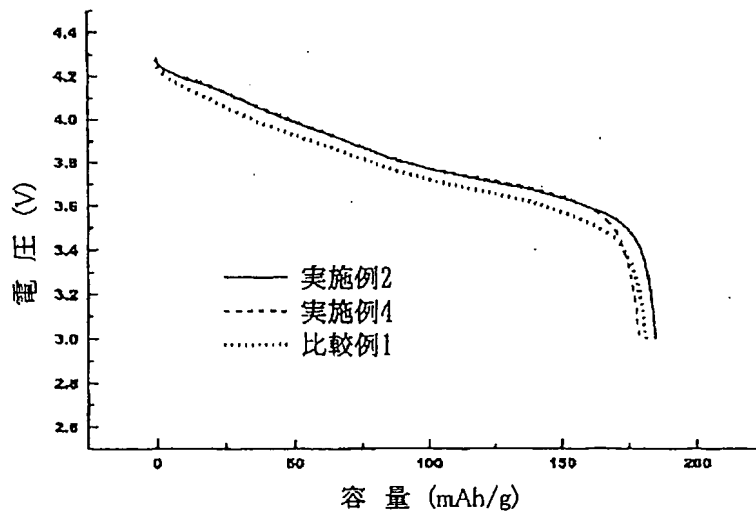
【図4】



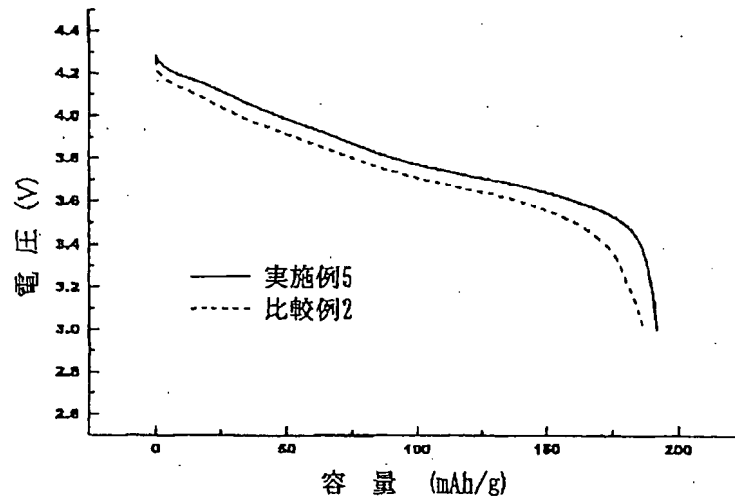
【図5】



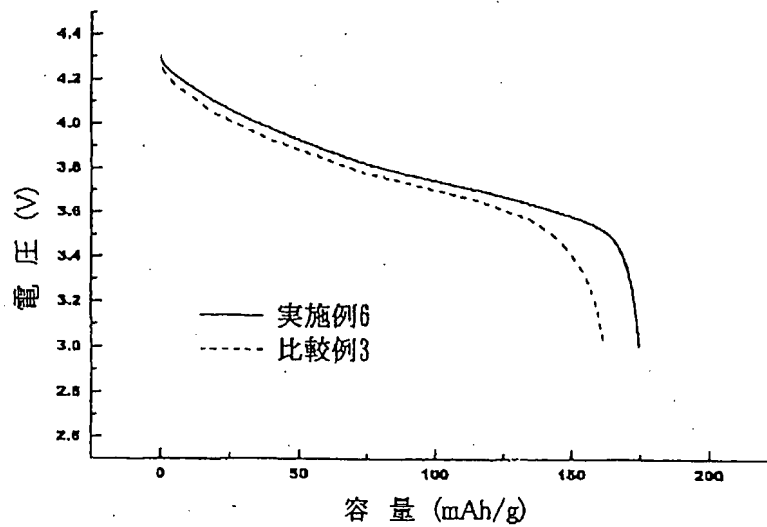
【図6】



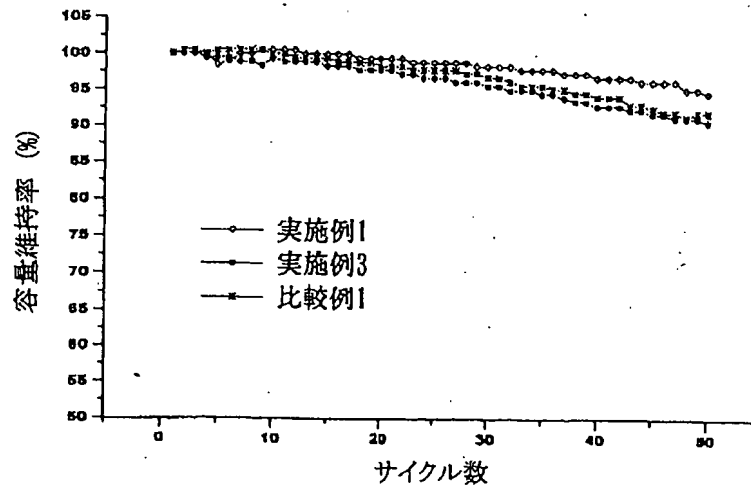
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4G030 AA02 AA25 AA28 AA29 AA35
 AA36 BA03 CA03 GA26 GA27
 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07
 AL08 AL12 AL16 AM02 AM03
 AM04 AM05 AM07 CJ02 CJ03
 CJ08 CJ28 EJ03 EJ05 HJ02
 HJ14